PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-256715

(43) Date of publication of application: 13.09.1994

(51)Int.CI.

CO9D175/04

(21)Application number: 05-043832

(71)Applicant : ISAMU TORYO KK

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing:

04.03.1993

(72)Inventor: SHIMIZU HIROSHI

NAKAGAWA MITSURU

HIROSE UHEI YOSHIDA MASAYA

OMI TAKAO

HASHIGUCHI SHOJI

(54) COATING COMPOSITION FOR REPAIR OF AUTOMOBILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating composition for repair of an automobile, capable of applying a double coating of a topcoat clear without generation of an after tack unevenness in two- or more-coat metallic coating, excellent in drying properties and workability and capable of forming a coating film having a high brightness and excellent in visual appearance.

CONSTITUTION: This coating composition for repair of an automobile is composed of (A) a (meth)acryl copolymer having 9.0 to 10.3 solubility parameter, 30 to 100KOH mg/g hydroxyl number, 2000 to 8000 number-average molecular weight and 40 to 90°C glass transition temperature, (B) a polyisocyanate compound and (C) a solvent containing an organic solvent composed of an aliphatic or aromatic hydrocarbon having 7.7 to 8.7 solubilit parameter and 100 to 200°C boiling point in an amount of 5 to 25wt.% based on the solvent (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256715

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.5

識別記号·

庁内整理番号

·FI

技術表示箇所

C 0 9 D 175/04

PHR

8620-4 J

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平5-43832

(22)出願日

平成5年(1993)3月4日

(71)出願人 591242405

イサム塗料株式会社

大阪府大阪市福島区鷺洲2丁目15番24号

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 清水 博司

大阪府吹田市山田西1丁目18番6号

(72)発明者 中川 満

滋賀県大津市朝日が丘2丁目10番36号

(72)発明者 広瀬 卯兵衛

滋賀県草津市若草5丁目7番3号

(74)代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 自動車補修用塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 ツーコート以上のメタリック塗装でトップコートクリヤーを重ね塗りした際に、戻りムラを発生せず、乾燥性や作業性に優れ、高光沢で外観の良好な塗膜を与える自動車補修用塗料組成物を提供する。

【構成】 溶解性パラメーター9.0~10.3、水酸基価30~100KOHmg/g、数平均分子量2000~8000、ガラス転移温度40~90℃の(メタ)アクリル系共重合体(A)、ポリイソシアネート化合物(B)および溶剤(C)からなり、脂肪族系もしくは芳香族系炭化水素で、溶解性パラメータ7.7~8.7、沸点範囲100~200℃の有機溶媒を溶剤(C)中に5~25重量%含む自動車補修用塗料組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解性パラメーターが9.0~10.3 で水酸基価が30~100KOHmg/gで数平均分子量が2000~8000でガラス転移温度が40~90℃の範囲である水酸基含有(メタ)アクリル系共重合体(A)、ポリイソシアネート化合物(B) および溶剤(C)からなり、脂肪族系もしくは芳香族系炭化水素で溶解性パラメーターが7.7~8.7で沸点が100~200℃の範囲である有機溶剤(I)を溶剤(C)中5~25重量%の範囲の割合で含有することを特徴とする10自動車補修用塗料組成物。

【請求項2】 ボリイソシアネート化合物(B)を、(メタ)アクリル系共重合体(A)中の水酸基1当量当たりにイソシアネート基が0.6~1.4当量の範囲の割合となる量で含有し、かつ溶剤(C)を(メタ)アクリル系共重合体(A)100重量部に対し100~300重量部の範囲の割合で含有してなる請求項1に記載の自動車補修用塗料組成物。

【請求項3】 ツーコート以上のメタリック塗装におけるトップコートクリヤーとして使用される塗料である請 20 求項1または請求項2に記載の自動車補修用塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車補修用塗料組成物に関する。さらに詳細には、特定の水酸基含有(メタ)アクリル系共重合体をベース樹脂成分とし、特定組成の有機溶剤およびボリイソシアネート化合物を配合してなる、戻りムラを発生せず、作業性や乾燥性に優れ、外観の良い塗膜を与える自動車補修用塗料組成物に関し、特にツーコート以上のメタリック塗装に用いられるトップコートクリヤーとして有用な塗料組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】とれまで、自動車補修用塗料のベース樹脂成分として、常温硬化性、乾燥性、外観、硬度、作業性、耐候性および耐久性等の性能に比較的優れたアクリルウレタン系樹脂が用いられてきた。また近年、自動車用塗料の高級化や多様化に伴って様々な仕様の塗料が塗装されるようになり、特にその外観の良さからメタリック塗装の仕様が増加している。このメタリック塗装に使用される塗料としてもアクリルーウレタン系樹脂が用いられ、長期の暴露による外観や光沢の低下を防止するために、着色ベースコート塗装後すぐにトップコートクリヤーを積層塗装し常温硬化させるウェットオンウェットのツーコートもしくはスリーコート方式の塗装が一般的である。

【0003】とのメタリック塗装では、塗膜に金属光沢 を与えるためにベースコート樹脂にアルミやマイカ等の 粉末が配合されている。未硬化の状態で塗料を塗り重ね 50 るメタリック塗装では、ベースコート塗装後にトップコートクリヤーを塗装した時、その中に含まれる溶剤や樹脂成分の影響でベースコート中のアルミ粉末等が流動して色調や光沢が変化したり金属光沢が失われるという戻りムラやリフティングが発生し、所定の仕上がり感が得られないという問題があった。

【0004】 この問題を解決するための手法としては、ベースコート樹脂をアクリル系単独樹脂に、トップコートクリヤー樹脂をスチレンーアクリル系樹脂にしてベースコート樹脂とトップコートクリヤー樹脂との相溶性を低減するように調整したり、ベースコート樹脂の分子量を高くすることでアルミ粉末等の流動を抑制したり、また、低沸点溶剤を使用して塗着時の溶剤量を減少させる手法等が用いられている。

【0005】しかし、スチレン-アクリル系樹脂を用いたトップコートクリヤーは、耐候性の低下を起こすため、スチレンの使用量には限度があり、戻りムラを十分に解決することができなかった。また、ベースコート樹脂の分子量を上げる手法は、外観を損ねたり作業性が著しく悪くなったりする問題があった。さらに、低沸点溶剤を用いる手法では、塗着時の塗膜に含まれる溶剤量が少ないためにレベリング性が悪くなり仕上がり感を損ねるという問題があった。

【0006】このように、作業性や耐候性等の塗膜性能を保持したまま、戻りムラを起こさず金属光沢のある外観の良い塗膜を得ることは極めて困難であった。また、ベースコートとトップコートクリヤーの塗装の間隔を長くとって戻りムラを改善する方法もあるが、塗装作業性が著しく悪くなるのが問題であった。

0 [0007]

【発明が解決しようとする課題】上述したように、自動車補修用塗料の分野で問題となっている戻りムラを解消する決定的な手法は、事実上存在していないのが現状である。本発明者らは、従来技術の問題点を克服すべく研究した結果、本発明を解決するに至った。従って、本発明の目的は、ツーコート以上のメタリック塗装において戻りムラやリフティングを発生せず、作業性や乾燥性に優れ、耐候性および外観の良いトップコートクリヤーとして有用な自動車補修用塗料組成物を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、自動車補修用塗料組成物が、溶解性パラメーターが9.0~10.3で水酸基価が30~100KOHmg/gで数平均分子量が2000~8000でガラス転移温度が40~90℃の範囲である水酸基含有(メタ)アクリル系共重合体(A)、ポリイソシアネート化合物(B)および溶剤(C)からなり、脂肪族系もしくは芳香族系炭化水素で溶解性パラメーターが7.7~8.7で沸点が100~

200℃の範囲である有機溶剤(I)を溶剤(C)中5

2

~25重量%の範囲の割合で含有するところに要旨を有 する。

【0009】また、ポリイソシアネート化合物(B) を、(メタ)アクリル系共重合体(A)中の水酸基1当 量当たりにイソシアネート基が0.6~1.4当量の範 囲の割合となる量で含有し、かつ溶剤(C)を(メタ) アクリル系共重合体(A)100重量部に対し100~ 300重量部の範囲の割合で含有することは本発明の自 動車補修用塗料組成物の好ましい実施態様である。本発 明の自動車補修用塗料組成物は、ツーコート以上のメタ リック塗装におけるトップコートクリヤーとして有用で ある。

[0010]

【作用】とこで、(メタ)アクリル系共重合体(A)の 溶解性パラメーター(以下ると記す)とは、Fedor s (Polymer Eng. Sci., 14, No. 2, 147, 1974) およびTortorello等 (J. Coat. Technol., 55, 696, 9 9. 1983) が、ポリマー骨格中に含まれる各原子団 の分子容(Δe_i) と分子蒸発エネルギー(ΔV_i)の 20 戻りムラが起こり易くなるといった不利益を生じる。 寄与を分子構造に沿って合計して導いた下記の式(1) で計算される数値とする。

 $\delta = (\Sigma \triangle e i / \Sigma \triangle V i)^{0.5}$ …式(1) 【0011】本発明で用いられる(メタ)アクリル系共 重合体(A)の溶解性パラメーターは9.0~10.3 の範囲であり、10.3を超えると戻りムラの発生を抑 制できず、9.0未満になると、塗膜の光沢が低下した*

式(2)中、Tgは共重合体のガラス転移温度(絶対温 度)、W。(n=1~n)は共重合体組成中の個々の単 30 置体の重量%、T。(n=1~n)は相当する単量体の ホモ重合体のガラス転移温度(絶対温度)を示す。

【0014】共重合体(A)のガラス転移温度が40℃ 未満であると、初期乾燥性や塗膜硬度が低下したり塗膜 が傷つき易くなったりといった不利益を生じると共に、 戻りムラも発生しやすくなる。共重合体(A)のガラス 転移温度が90℃を超えると、塗膜が硬く脆くなりクラ ックが入り易くなるといった不利益を生じる。

【0015】本発明で用いられる水酸基含有(メタ)ア クリル系共重合体(A)は、以上の物性値を合わせ持つ 必要があり、これら一つでも前記の範囲から外れた共重 合体では、戻りムラの発生しない外観の良い塗膜を与え る塗料組成物を得ることができない。

【0016】(メタ)アクリル系共重合体(A)を合成 するには、各種の重合性単量体の中から前記した溶解性 バラメーターおよびガラス転移温度となるように単量体 成分を選択した上、前記した水酸基価となるように水酸 基含有重合性単量体を配合し、前記数平均分子量となる ように重合反応を行なえばよい。

*り、外観を損ねるといった不利益を生じる。好ましくは 9. 2~10. 1の範囲が推奨される。また、(メタ) アクリル系共重合体(A)は、ポリイソシアネート化合 物(B)との反応の架橋点として水酸基を含有している ことが必要で、(A)の水酸基価を30~100KOH mg/gの範囲とする。30KOHmg/g未満になる と、ボリイソシアネート化合物(B)との架橋密度が低 下するため塗膜の乾燥性や硬化性が低下するだけでなく 耐候性や耐久性も低下する。100KOHmg/gを超 えると、溶解性パラメーターが10. 3以下になるよう 10 な共重合体組成を組むことが困難になり、結果として戻 りムラが起とり易くなり、さらに塗料粘度が上がり塗膜

【0012】また、(メタ)アクリル系共重合体(A) の数平均分子量は2000~8000の範囲である。8 000を超えると、塗料粘度が上がって塗膜外観が著し く悪くなり、2000未満では、ポリイソシアネート化 合物(B)との架橋密度が低下して塗膜の乾燥性や硬化 性が低下すると共に耐候性や耐久性も低下し、さらに、 【0013】(メタ) アクリル系共重合体(A) のガラ ス転移温度は40~90℃の範囲である。ととで、ガラ ス転移温度(以下Tgと記す)とは、Foxの提案した。 (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. So c., 1, 123, 1956) 下記の式(2) で計算さ れる数値である。

外観を損ねるといった不利益を生じる。

$100/Tg = W_1/T_1 + W_1/T_1 + \cdots + W_n/T_n$ …式(2)

に用いられる重合性単量体の具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、 プロビル(メタ)アクリレート、イソプロビル(メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチ ル (メタ) アクリレート、ターシャーリーブチル (メ タ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレー ト、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ター シャリープチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート 2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ミリスチル (メタ) アクリレー ト、パルミチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メ タ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、オ クチルドデシル (メタ) アクリレートなどの (メタ) ア クリル酸エステル;グリシジル (メタ) アクリレートな どのエポキシ基含有重合性単量体; スチレン、α-メチ ルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族重合性単量 体:酢酸ビニルなどのビニルエステル;ビニルエーテ ル: (メタ) アクリロニトリルなどの重合性シアン化合 物などが挙げられる。

【0018】さらに、水酸基含有重合性単量体として は、例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 【0017】(メタ)アクリル系共重合体(A)の製造 50 ヒドロキシプロピル (メタ) アクルレート、カプロラク

セルFM:ダイセル化学工業(株)製)、フタル酸とプ ロピレングリコールとから得られるポリエステルジオー ルのモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。 【0019】また、酸性官能基含有重合性単量体とし て、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコ ン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのα、β不飽和 カルボン酸;ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基 含有重合性単量体があげられる。酸性官能基含有重合性 10 単量体は、(メタ)アクリル系共重合体(A)中の水酸 基とポリイソシアネート化合物(B)中のイソシアネー ト基との反応の内部触媒として有用であり、通常重合性 単量体成分中0.1~5重量%の範囲で用いるのが好ま しい。

【0020】上記共重合体(A)を得る際の重合方法 は、前述の重合性単量体を用いて公知の手法、例えば溶 液重合法、塊状重合法、懸濁重合法により行なうことが できる。溶液重合法を採用する際に使用できる溶媒とし ては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素 類:酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどの酢 酸エステル類;メチルエチルケトン、メチルイソブチル ケトンなどのケトン類;プロピレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメ チルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチ ルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチ ルエーテルアセテートなどのアルキレングリコールのエ ーテル類、メチルアルコール、イソプロピルアルコー ル、エチレングリコール等のアルコール類を挙げること ができ、単独または混合溶媒として使用される。なお、 溶媒として脂肪族アルコールやアルキレングリコールモ ノアルキルエーテルのようなイソシアネート基に対して 活性を示す溶剤は好ましくない。

【0021】また、重合性開始剤としては、例えば、ア ゾビスイソブチロニトリル、アゾビス2-メチルブチロ ニトリルなどのアゾ系化合物:ベンゾイルパーオキサイ ド、ジターシャリープチルパーオキサイドなどの過酸化 物系の化合物等通常のラジカル重合開始剤をあげる事が できる。これらの開始剤は、重合性単量体の総量にたい して0.1~10重量%の範囲で使用される。反応温度*40

 $\delta = (\Delta E/V)^{\circ \cdot \circ} = \{d(\Delta H - RT)/M\}^{\circ \cdot \circ}$

式(3)中、ΔEは分子凝集エネルギー、ΔHは温度T (K) における蒸発潜熱、Vは分子容、dは密度、Mは 分子量、Tは絶対温度(T)、Rは気体定数である。 【0026】有機溶剤(1)が脂肪族系や芳香族系炭化 水素以外のケトン系、エステル系およびエーテル系等の 溶剤では戻りムラの発生を抑制することができず、ま た、脂肪族系や芳香族系炭化水素でも溶解性パラメータ ーが8. 7より大きい有機溶剤では、戻りムラの発生を 抑制することができない。7.7未満の有機溶剤では、

*は、室温から200°C、好ましくは40~150°Cの節 囲である。また、重合反応を行なう際に、数平均分子量 を前記した範囲に調整する目的で、ラウリルメルカプタ ン、2-メルカプトエタノール、四塩化炭素などの連鎖 剤や調節剤を用いても良い。

【0022】本発明で架橋剤として用いられるボリイソ シアネート化合物(B)としては、2個以上のイソシア ネート基を分子内に有するものであれば特に制限なく、 例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジ フェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシア ネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジィ ソシアネート、およびこれらジイソシアネートの誘導体 であるビウレット、イソシアヌレート等のアダクトポリ イソシアネート化合物などを挙げることができ、これら の1種または2種以上の混合物で使用できる。

【0023】ポリイソシアネート化合物(B)の配合量 は、(メタ)アクリル系共重合体(A)中の水酸基] 当 量当たりにイソシアネート基が0.6~1.4当量の範 囲の割合となる量で用いるのが好ましい。 イソシアネー ト基が〇. 6当量未満では架橋が不十分となり、耐水性 や耐溶剤性等の塗膜の耐久性が低下する事がある。ま た、1. 4 当量を超えても同様に架橋が不十分になり、 コストの面でも不利益を生じる。さらに、硬化反応を促 進させる目的でジブチルチンジラウレートのような硬化 触媒を本発明の塗料組成物に適宣添加して使用すること ができる。

【0024】本発明の塗料組成物は、上述した特定の (メタ) アクリル系共重合体 (A) およびポリイソシア ネート化合物(B)を溶剤(C)に混合溶解することに よって得られる。溶剤(C)は、脂肪族系もしくは芳香 族系炭化水素で溶解性パラメーターが7.7~8.7で 沸点が100~200℃の範囲である有機溶剤(1)を 溶剤(C)中に5~25重量%含有するものである。 【0025】有機溶剤の溶解性パラメーター(8と記 す)とは、Hildebrand ("The Solu bility of Nonelectrolyte s", Reinhold Publishing Co rp., New York, 1950) が蒸発潜熱 法から誘導した下記の式(3)で計算される数値であ

…式(3)

(メタ) アクリル系共重合体(A)との相溶性が悪くな り透明均一な塗料組成物を得ることができなくなる。 【0027】また、有機溶剤(Ⅰ)の沸点が100℃未 満であると、溶剤の蒸発速度が速くなりすぎて塗料のレ ベリング性が悪くなる。一方沸点が200℃より高くな ると、塗膜が乾きにくいため、いつまでもタック感が残 るといった不利益を生じる。このような物性を併せ持つ 有機溶剤(I)は、溶剤(C)中5~25重量%の範囲 50 で用いる必要がある。有機溶剤(1)の配合割合が5重

量%未満では、戻りムラの発生を十分に抑制できなくな り、また25重量%を超えると、塗料組成物の粘度が上 昇したり白濁したりして塗膜外観に悪影響を与える。

【0028】本発明で用いられる有機溶剤(1)の具体 的な例を示すと、ミネラルスピリット、テレビン油、ソ ルベントナフサ2号、ソルベッソ100(エクソン化学 社製)、スワゾール100、200および310(丸善 石油化学社製)等に代表される石油ナフサやコールター ルナフサおよびメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘ キサン等の芳香族系炭化水素や脂肪族系炭化水素が挙げ 10 られ、これらの単独あるいは2種以上を混合して使用し ても良い。

【0029】本発明で溶剤(C)として、有機溶剤

(1) と混合して用いられる他の溶剤としては、有機溶 剤(1)と相溶して均一な混合溶剤を形成しうるもので あれば特に制限なく、本発明の共重合体(A)を得る際 に溶液重合を採用した場合に用いられる溶剤として先に 挙げたものと同様の溶剤を挙げることができ、これらの 単独あるいは2種以上を混合して使用できる。これら他 囲となる量であり、との範囲を外れると前記した有機溶 剤(1)の過不足に基づく不利益が生じる。

【0030】本発明で用いられる溶剤(C)の配合量 は、(メタ)アクリル系共重合体(A)100重量部に 対して100~300重量部の範囲とするのが好まし い。溶剤(C)の配合量が100重量部未満であると、 塗料粘度が上がって塗膜外観が著しく悪くなり、また3 00重量部を超えると、塗料固形分が下がり肉持ち感の ある外観の良い塗膜が得られないといった不利益を生じ

【0031】本発明の塗料組成物は、(メタ)アクリル 系共重合体(A)、ポリイソシアネート化合物(B) お よび溶剤(C)を必須成分として含有してなるものであ るが、従来より塗料に配合し用いられる成分を適宣添加 しても良い。また本発明の特徴に悪影響を与えない程度 で、塗料不揮発分を上げたり塗膜外観を向上させる目的 で、例えばポリエステル樹脂(油変性タイプも含む)、 石油樹脂、ロジンエステル樹脂、ポリエーテルポリオー ル樹脂等の共重合性不飽和基や反応性基を有する樹脂を

用いて共重合体(A)を変性してもかまわない。

【0032】本発明の塗料組成物に、例えばレベリング 剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等の様な塗料業界で慣 用されている塗料用添加剤を混合使用できることはいう までもなく、また、性能を改善する目的で、可塑剤、繊 維系化合物、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂 等を併用することができる。

【0033】本発明の塗料組成物は、自動車補修用に、 スプレーやローラーなどの公知の塗装方法によって使用 することができる。特に、ツーコート以上のメタリック 塗装におけるトップコートクリヤー用の塗料として用い られると、戻りムラを発生させずに外観の良い塗膜を形 成することができる。

[0034]

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて本発明を 説明する。なお、単に「部」または「%」とあるのは特 に断りのない限り重量%である。

製造例1

撹拌機、温度計、冷却機、窒素ガス導入管のついた四つ の溶剤の使用量は、溶剤(C)中70~95重量%の範 20 口フラスコに窒素ガス気流下、キシレン50部および酢 酸ブチル50部を仕込み、100℃に昇温した中に、イ ソプロピルメタクリレート75.9部、2-エチルヘキ シルアクリレート6、9部、2-ヒドロキシエチルメタ クリレート16.2部、メタクリル酸1部おからなる重 合性単量体成分と重合開始剤のアゾビスイソブチロニト リル1. 0部の混合物を3時間かけて滴下し、さらに1 00℃で4時間保持して、数平均分子量4100で水酸 基価70KOHmg/gの共重合体の不揮発分49.8 %の溶液(共重合体溶液1という)を得た。この共重合 体のガラス転移温度は60℃、溶解性パラメーター(以 下SP値ということがある)は10.01であった。

> 【0035】製造例2~4および比較製造例1~3 製造例1において使用した重合性単量体成分を表1に示 した様に変更する以外は製造例1と同様の操作を繰り返 し、共重合体溶液2~4 および比較用共重合体溶液1~ 3を得た。また各溶液の不揮発分および各溶液中に溶解 している共重合体の物性値を表1に示した。

[0036]

【表1】

10

			1			─ऻ───────────────────────────────────
-	9 65		上 2 6			
75.8				m m m m		
69.9						
62.1	62.1 20.0 10.4	62.1 20.0 10.4 8.9 1.0	62.1 20.0 10.4 8.9 1.0			
	16.2	16.2 6.9	16.2 6.9 1.0	16.2 6.9 1.0 1.0 70 70	16.2 6.9 1.0 1.0 49.8	16. 2 6. 9 1. 0 1. 0 49. 8 60 60
,	ナルメックリレート チレン ーヒドロキシエチルメタクリレート ーエチルヘキシルアクリレート	・	・	メンジン・トートートートートートートートートートートートートートートートートートートー	・× タク ジレート ・ト ・ト ・ト	· * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
	チレン - ヒドロキシエチルメタクリレ - エチルヘキシルアクリレート	スチレン 2-ヒドロキシエチルメ 2-エチルヘキシルアクラケリルメタクリレ メタクリル酸 大きなりル酸 出面会体验法が、	、ロキンドルに ドラヘキンドン レメタクリレー ルス酸 た遊滾No.	スチレン 2 - ヒドロキシエチル 2 - エチルヘキシルプ ラウリルメタクリレー メタクリル酸 共重合体溶液No. 水酸基価 (KOHmg/g)	スチレン 2 - ヒドロキシエチル 2 - エチルヘキシルプ ラウリルメタクリレー メタクリル酸 共重合体溶液No. 水酸基価 (KOHng/g) 不開発分(%)	、ロキシェチル トルくキシドン レメタクリレー リル酸 K治液No. B (KOHmg/g) (%)
- H	2 - イアン	イイレイ 2 - L F F L D キ 2 - L J チ ル ト ヘ ブ ウ リ ル メ タ メ タ ク リ ル 酸	ストートアイン カートアイン メクセル 大大車合体 大くは 大くなり	トナレン 2- ヒドロキ 2- エチルへ ラウリルメタ メタクリル酸 次共重合体溶液 水酸基価 (KO)	スケイアン 2 - エチノ ラウリル メタクリル 水酸基価 木種発金 ガラス転者	次 ペイアン 分 2 - L F ドロキジエ 2 - エチルヘキジラウリルメタクリメタクリル酸 メタクリル酸 水酸塩価(K0Hmg/水酸塩価(K0Hmg/水) 水酸塩価(K0Hmg/水) 特別 水量発温度(%) 体 ガラス転移温度(値数平均分子量 酸平均分子量

【0037】実施例1~4および比較例1~8 前記製造例1~4および比較製造例1~3で得られた共 重合体溶液 1~4 および比較用共重合体溶液 1~3を用 いて、表2に示した塗料配合でトップコートクリヤーの 調製を行なった。イサム塗料社製のメタリックベース用 樹脂AU21を日産塗色TG-1に調色した塗料を、リ ン酸亜鉛処理鋼板に膜厚が25 μmになるようにスプレ ー塗装し、その3分後に上述のトップコートクリヤーを #4バーコーターを用いてクリヤー層の膜厚が35μm になるように塗装し、常温乾燥して硬化塗膜を得た。そ れぞれの塗膜について下記の各種試験を行ない物性を評 50

40 価した。評価結果を表3に示した。

【0038】(試験項目):

1. 光沢:60° グロス

2. 付着性: ブリスターボックスに72時間暴露後の二 次付着性(碁盤目試験)

3. 一般物性:

描画 JIS K-5400による

屈曲 JIS K-5400による(3mmφ-180

•)

衝撃 JIS K-5400による(30cm×300

g)

4. 耐ガソリン性:コスモレギュラーガソリンに常温で

30分の浸漬試験

5. 耐候性: サンシャインウェザオメーターで1000

時間暴露後の光沢保持率

6. 乾燥性: JIS K-5400による指触乾燥

* 8. メタリック戻りムラ:トップコートクリヤー塗装の 乾燥後に戻りムラの状態を目視で判定し、◎~×の4段 階で評価した。

[0039]

【表2】

7. 外観:目視による判定

大照合体流流 100	11	Æ					т							
東 施 例 比較 例 比較 施 例 上 支 3 4 1 2 3 4 5 6 大照合体溶液 3 大照合体溶液 3 大照合体溶液 3 比較用共配合体溶液 3 100			α		5	801	g :	22			.15			,
共配合体溶液 1 取 施 例 比 数 例 共配合体溶液 2 100			7	-	100	-	3 3	<u>.</u>	O.	15		-1000		-
東 施 例 上 2 上 数 共開合体浴液1 東間合体浴液1 北間合体浴液2 比較用共配合体浴液2 比較用共配合体浴液2 上較用共配合体浴液2 大学工厂NN75 16 10 10 10 10 10 10 インルベッン100 15 10 10 10 10 10 インルベッン200 15 10 10 10 10 イントンクロハキサン 10 10 10 10 10 イントンクロハキサン 10 10 10 10 10 イントンクロハキサン 10 10 10 10 10 インフンール310 15 10 10 10 10 イントンクロハキサン 10 10 10 10 10 10 イントンクロハキサン 10 10 10 10 10 10 10 インフンール328 1 1 1 1 1 1 1 1 1			9		100	1.0	2	20		15				
来施 例 来施 例 共盟合体溶液1 100 100 100 100 100 100 共盟合体溶液2 共国合体溶液2 100 100 100 100 100 100 比較用共駐合体溶液2 15 10 20 10 10 10 10 北較用共駐合体溶液2 15 16 10 20 10 10 10 10 インフェールNフラ 16 10 10 10 10 10 10 10 10 インプィール310 15 10 10 10 10 10 10 10 インプィール310 15 10 10 10 10 10 10 10 インプィール310 10 10 10 10 10 10 10 10 インプィール310 10 10 10 10 10 10 10 10 10 インフィール310 10		壑	5	100		٩	3 2	391	13					
東 施 例 共職合体溶液1 100			4	100		2	7	99		30				-
大照合体浴液1 大照合体浴液3 大照合体浴液3 比較用共配合体溶液3 大配合体溶液3 大型合体溶液3 大型合体溶液3 大型10 10			8	001		02	٥	3 C						-
大照合体必後3 100			2	100		s	2	: <u>a</u>				15		
			_	100		9	5	22			يا ا	G		→
大田舎体浴液1 大田舎体浴液1 大田舎体浴液2 大田舎体浴液3 大田舎体浴液3 大町井井町舎体浴液1 大いディントン は数用井町合体浴液2 大いディントン は数エチル 100 オップンールN75 は数エチル 100 マンレン・スライール310 メランイール310 メランイール310 エチルシクロヘキサン フィーキサン フィーキサン カースキサン カースキサン カースキサン カースキサン カースサイン ナタビン328 1 1 1 シリコンBYK306 1 1 1 1 1 1			4	100		6	15	10	<u> </u>	<u>.</u>				-
大田舎体浴液1 大田舎体浴液1 大田舎体浴液2 大田舎体浴液3 大田舎体浴液3 大町井井町舎体浴液1 大田井井町舎体浴液2 大京マンールN75 大京でレンスのイールN75 は酸イチル 100 マントベッン100 マンイール310 マントベッン200 エタルシウロヘキサン フィー・クロー・フェサン マンドバッン200 エタドン328 リコンBYK306 11 シリコンBYK306 11		6 4	က	100		92	01	<u></u>		20				-
大田台本 大田台本 大田台本 大田台本 大田台本 大田台本 大田台本 大田 大田 大田 大田 大田 大田 大田 大田 大田 大田	٥		2	100		9	20	10		10				-
		U-IX	-	001		16	15	01	-	•	, i			•
共宜合体 < B 溶剤Ο 溶剤・ 添加剤				重合体溶液 重合体溶液 直合体溶液 重合体溶液 重合体溶液	較用共重合体溶液 較用共重合体溶液 較用共重合体溶液	ミデュールN7	ツフソ	波波インチャ	トペッショロ	ロゾード310 チラツクロヘキサ	7720	キ カン	メダイン 30 8 2 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
				共宜合化	₹ <	В	迎	₹ ∪		炉灰			將岳姓	

【0040】なお、表中の化合物は以下の性質を持つも

ソシアネート(イソシアネート基当量255/g)…ポ リイソシアネート化合合物(B)として使用。 キシレ

スミデュールN 7 5:住友バイエルウレタン社製ポリイ 50 ン:沸点 1 3 9 ℃、S P 値 8. 8 …溶剤 (C) 成分とし

て使用。

酢酸エチル:沸点77.1℃、SP値9.1…溶剤 (C)成分として使用。

酢酸ブチル:沸点126.5℃、SP値8.5…溶剤 (C)成分として使用。

ソルベッソ 1 0 0 : エクソン化学社製の溶剤、蒸留範囲 150~177℃、SP値8.6…有機溶剤(1)として使用。

スワゾール3 1 0: 丸善石油化学社製の溶剤、蒸留範囲 153~179℃、SP値8.3…有機溶剤(1)とし 10 て使用。

エチルシクロヘキサン:沸点132℃、SP値8.1…

有機溶剤(1)として使用。

ソルベッソ200: エクソン化学社製の溶剤、蒸留範囲 231~275℃、SP値8.3…有機溶剤(I)の比 較用として使用。

n - ヘキサン: 沸点69℃、SP値7. 4…有機溶剤 (I) の比較用として使用。

チヌピン328:チバガイギー社製の紫外線吸収剤

チヌビン770:チバガイギー社製の光安定剤

シリコンBYK306:BYKChemie社製のレベ リング剤

[0041]

【表3】

15

		展	苗剛				丑	数例				
	-	2	က	4	-	2	က	4	5	9	7	8
光沢	94	. 97	93	92	9.6	87	93	86	94	06	89	06
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
外觀	礟	裹	噿	麻	窳	不可	自	不可	礟	欧	欧	(EX
一般物性-描画 -屈曲 -衝撃	解析なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	斑箒なし	異常なし	異常なし	異常なし	解析なし
耐ガソリン性	異年なり	異常なり	異常なし	異常なし	やや軟化	報辞なし	異常なし	40000	開発なし、	1740 cs	1/4 <u>1</u> 8888	3. 44. 42. 43. 43. 43. 43. 43. 43. 43. 43. 43. 43
耐候性	93	92	96	96	96	95	96	96	98	93		7 1 4 4 1 1 C
乾燥性	12	12	12	12	18	10	=	18	10	3 =	3 5	2 -
メタリック戻りムラ性	0	0	o	0	o,	0	0	0	۵	×	2 ×	2 >
									1		:	(

●:アルミ粒子の流動、色昇りが全く認められない○:アルミ粒子の流動はないが、若干色昇りが認められる△:アルミ粒子の流動、色昇りが若干認められる×:アルミ粒子の流動、色昇りが認められる

[0042]

【発明の効果】本発明の自動車補修用塗料組成物は以上の様に構成されているので、特定の(メタ)アクリル系 共重合体と溶剤の組み合わせおよびボリイソシアネート による架橋の相乗効果によって、これをメタリック塗装 のトップコートクリヤー塗料として使用した場合でも戻 りムラの発生がなく、作業性や乾燥性に優れ、高光沢で 外観が良く耐候性等の耐久性にも優れた塗膜を形成する ことができた。本発明の塗料組成物は、自動車補修用の ツーコート以上のメタリック塗装におけるトップコート クリヤー塗料として好適に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 雅也

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒吹田製造所内 (72)発明者 臣 隆夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒吹田製造所内

(72)発明者 橋口 章二

大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 株式 会社日本触媒大阪本社内